

**MAGNETIC DEVELOPER****Publication number:** JP10221881**Publication date:** 1998-08-21**Inventor:** MIYAJIMA KOICHIRO**Applicant:** TOYO INK MFG CO**Classification:****- international:** G03G9/08; G03G9/083; G03G9/087; G03G9/107;  
G03G9/08; G03G9/083; G03G9/087; G03G9/107;  
(IPC1-7): G03G9/083; G03G9/08; G03G9/107**- European:****Application number:** JP19970026212 19970210**Priority number(s):** JP19970026212 19970210**Report a data error here****Abstract of JP10221881**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide the magnetic developer stabilized in the charged amount of the magnetic toner for a long period, even when the environments vary, and as a result, stabilized in a development to transfer efficiency and a consumption of the toner and prevented from lowering of image density and rise of fog by restraining overcharge of the toner, especially, under low temperature and low humidity. **SOLUTION:** This magnetic developer comprises the magnetic toner of a mixture of magnetic resin particles containing a magnetic powder and a binder resin, and at least fine resin particles, and a carrier, and when the above fine resin particles have an average particle diameter of  $0.05\text{--}2\mu\text{m}$  and a dielectric loss tangent of A in a frequency of 1MHz and the fine magnetic resin particles has a dielectric loss tangent of B in a frequency of 1MHz, and the carrier has a dielectric loss tangent of C in a frequency of 1MHz, the following expressions are satisfied:  $0.015 \leq A \leq 0.065$ , and  $B < A < C$ .

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

**Family list**[Back to JP1022](#)**2** family member for: **JP10221881**

Derived from 1 application

**1** **MAGNETIC DEVELOPER****Inventor:** MIYAJIMA KOICHIRO**Applicant:** TOYO INK MFG CO**EC:****IPC:** *G03G9/08; G03G9/083; G03G9/087* (+8)**Publication info:** **JP3387349B2 B2** - 2003-03-17**JP10221881 A** - 1998-08-21

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-221881

(43) 公開日 平成10年(1998) 8月21日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	F I		
G 0 3 G	9/083	G 0 3 G	9/08	1 0 1
	9/08			3 7 2
	9/107		9/10	3 3 1
審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 9 頁)				

(21) 出願番号 特願平9-26212

(22) 出願日 平成9年(1997) 2月10日

(71) 出願人 000222118

東洋インキ製造株式会社

東京都中央区京橋2丁目3番13号

(72) 発明者 宮嶋 浩一郎

東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

(54) 【発明の名称】 磁性現像剤

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、環境が変化しても長期にわたって磁性トナーの帯電量が安定し、その結果、現像／転写効率及びトナー消費量が安定し、特に低温低湿下でのトナーのチャージアップを抑えることによって画像濃度の低下やカブリの増大を防止した磁性現像剤を提供することを目的とする。

【解決手段】 磁性粉と結着樹脂とを含有する磁性樹脂粒子と少なくとも樹脂微粒子とを混合してなる磁性トナー、及びキャリアを含有する磁性現像剤であって、前記樹脂微粒子の平均粒径が0.05～2μmであり、樹脂微粒子の周波数1MHzにおける誘電正接の値をA、磁性樹脂粒子の周波数1MHzにおける誘電正接の値をB、キャリアの周波数1MHzにおける誘電正接の値をCとする時、 $0.015 \leq A \leq 0.065$ 、かつ、 $B < A < C$  なる関係を満たすことを特徴とする磁性現像剤。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 磁性粉と結着樹脂とを含有する磁性樹脂粒子と少なくとも樹脂微粒子とを有する磁性トナー、及び磁性粉分散型樹脂キャリアを有する磁性現像剤であって、前記樹脂微粒子の平均粒径が $0.05\sim 2\mu\text{m}$ であり、

樹脂微粒子の周波数1MHzにおける誘電正接の値をA、磁性樹脂粒子の周波数1MHzにおける誘電正接の値をB、キャリアの周波数1MHzにおける誘電正接の値をCとする時、

$0.015\leq A\leq 0.065$ 、かつ、 $B<A<C$  なる関係を満たすことを特徴とする磁性現像剤。

【請求項2】 樹脂微粒子が多層重合で得られ、被覆層とその内側になる層との複数の層を有し、被覆層が親水性基を有することを特徴とする請求項1記載の磁性現像剤。

【請求項3】 樹脂微粒子の被覆層の親水性基が、カルボン酸またはカルボン酸塩であることを特徴とする請求項1又は2記載の磁性現像剤。

【請求項4】 磁性樹脂粒子100重量部に対して、樹脂微粒子を $0.01\sim 10$ 重量部混合することを特徴とする請求項1ないし3いずれか記載の磁性現像剤。

【請求項5】 磁性樹脂粒子が、磁性粉を10～40重量%含有することを特徴とする請求項1ないし4いずれか記載の磁性現像剤。

【請求項6】 磁性粉分散型樹脂キャリアが、磁性粉を60～95重量%含有することを特徴とする請求項1ないし5いずれか記載の磁性現像剤。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、磁性現像剤に関する。

## 【0002】

【従来技術】電子写真法あるいは静電記録法に適用される現像方法の一つとして、トナーとキャリアからなる二成分現像剤（以下、現像剤と略す。）を用い、トナーとキャリア間の摩擦帯電によりトナーに電荷を付与し、このトナーにより静電潜像を可視化する方法が知られている。係る方法は、感光体あるいは静電記録体上の静電潜像にトナーを付着せしめ、トナー像を形成し、係るトナー像を転写紙に転写後、定着して複写物を形成する方法である。一方、感光体あるいは静電記録体上に残留したトナーは、次の複写工程に備えるべくクリーニングされる。従って、二成分系現像方式の場合、主としてキャリアとの関係によって定まるトナーの摩擦帯電性が良好であることが必要である。

【0003】トナーの摩擦帯電性を向上する方法として、例えば、特公昭52-32256号公報、特開昭56-64352号公報には、母体トナーと逆極性の樹脂微粉末を帯電補助剤として添加する方法が、また同61

-160760号公報には、フッ化含有化合物を帯電補助剤として母体トナーに添加する方法が提案されている。しかしながら、母体トナー表面に帯電補助剤等の添加剤を均一に分散することは容易でなく、また母体トナー粒子に付着しきれない添加剤同士が凝集物となり易く、この傾向は帯電補助剤の摩擦帯電能が大きいほど、即ち誘電損失が小さい程、又粒径が細かい程顕著になってくる。そして、このような場合、トナーの摩擦帯電量が不安定となり、画像濃度が一定せず、またカブリの多い画像となったり、あるいは多数枚数複写を行うと帯電補助剤の含有量が変化し、初期時の画像品質を保持できない、等種々の問題点を有する。

【0004】また特公平2-3173号公報、同3174号公報、同3175号公報には、トナーに平均粒径 $0.05\sim 5\mu\text{m}$ の樹脂微粒子を混合する方法が提案されている。しかしながら、これらの樹脂微粉末は、摩擦帯電能は大きく、誘電損失が小さいものの、表面の親水性が乏しいので、低温低湿下において多数枚複写する際に該樹脂微粒子を混合してなるトナーの帯電量が大きくなりすぎ、画像濃度が低下したりする。また、低温低湿下においては前記樹脂微粒子の帯電量が大きくなりすぎるために樹脂微粉末が凝集しやすくなり、混合性が低下したり、樹脂微粒子自身がチャージアップしてしまい非画像部にトナーと共に飛翔したり（いわゆるカブリが生じたり）するという問題がある。一方、高温高湿下においては誘電特性が変化しやすく現像性が悪化し、トナー消費量及び回収トナー量が増加する、即ち現像／転写効率が低下するという問題がある。

【0005】二成分現像剤のうち、磁性トナーとキャリアからなる磁性現像剤は、非磁性トナーを用いた二成分現像剤と比べて、エッジ効果のないムラの少ない画像が得られる他に、省スペース、省エネルギーの点から好ましいものではあるが、前述の種々の問題を有し、その解決が待たれていた。

## 【0006】

【解決しようとする課題】本発明は、このような事情に鑑みなされたものであって、環境が変化しても長期にわたって磁性トナーの帯電量が安定し、その結果、現像／転写効率及びトナー消費量が安定し、特に低温低湿下でのトナーのチャージアップを抑えることによって画像濃度の低下やカブリの増大を防止した磁性現像剤を提供することを目的とする。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】すなわち、第1の発明は、磁性粉と結着樹脂とを含有する磁性樹脂粒子と少なくとも樹脂微粒子とを有する磁性トナー、及び磁性粉分散型樹脂キャリアを有する磁性現像剤であって、前記樹脂微粒子の平均粒径が $0.05\sim 2\mu\text{m}$ であり、樹脂微粒子の周波数1MHzにおける誘電正接の値をA、磁性樹脂粒子の周波数1MHzにおける誘電正接の値をB、

キャリアの周波数1MHzにおける誘電正接の値をCとする時、 $0.015 \leq A \leq 0.065$ 、かつ、 $B < A < C$ なる関係を満たすことを特徴とする磁性現像剤である。

【0008】第2の発明は、樹脂微粒子が多層重合で得られ、被覆層とその内側になる層との複数の層を有し、被覆層が親水性基を有することを特徴とする第1の発明記載の磁性現像剤である。

【0009】第3の発明は、樹脂微粒子の被覆層の親水性基が、カルボン酸またはカルボン酸塩であることを特徴とする第1の発明又は第2の発明記載の磁性現像剤である。

【0010】第4の発明は、非磁性着色樹脂粒子100重量部に対して、樹脂微粒子を0.01~10重量部混合することを特徴とする第1の発明ないし第3の発明いずれか記載の磁性現像剤である。

【0011】第5の発明は、磁性樹脂粒子が、磁性粉を10~40重量%含有することを特徴とする第1の発明ないし第4の発明いずれか記載の磁性現像剤である。

【0012】第6の発明は、磁性粉分散型樹脂キャリアが、磁性粉を60~95重量%含有することを特徴とする第1の発明ないし第5の発明いずれか記載の磁性現像剤である。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明者は、磁性現像剤の環境に対する帯電安定性について鋭意検討した結果、第1の発明に記載するような条件を満たすとき、現像/転写効率の環境安定性に優れ、トナー消費量が安定し、かつ帯電性を安定させ、低温低湿下では画像濃度低下がなく、カブリのない良好な画像が得られることを見出した。

【0014】その理由は未だ明確ではないが、以下のように推察される。すなわち、樹脂微粒子は磁性樹脂粒子と一体となって帯電し、更に現像/転写時に種々の電界が存在するため、各々がミクロ的に誘電分極し、樹脂微粒子が誘電分極的な連結因子となることで磁性樹脂粒子がまとまり、ある程度の凝集体となった磁性トナーが磁性現像剤から感光体上の静電潜像へ吸引され、更に感光体から普通紙上にまとまって転写するため、個々ばらばらで現像/転写されるより現像/転写効率が良く、かつ、かぶりにくい、と考えられる。

【0015】一般に、誘電損失のある物質の誘電率Eは  $E = \epsilon_1 - i \times \epsilon_2$  で表され ( $\epsilon_1$ は誘電率の実数部、 $\epsilon_2$ は誘電率の虚数部、 $i$ は虚数)、誘電正接  $\tan \delta = \epsilon_2 / \epsilon_1$  の関係があり、誘電率と誘電正接は密接な関わりがあると認められる。ここで、誘電正接  $\tan \delta$  は、誘電損失正接または散逸係数と呼ばれ、物理的な意味は1サイクル当たりの散逸するエネルギーに対する1サイクル当たりの貯蔵されるエネルギーの比を示している。誘電正接は周波数によって大きさが異なるが、これは誘電体の表面(界面)、配向及び原子(イオン)分極の状

態を示す。

【0016】誘電正接は誘電損失の度合いを表し、誘電正接が小さければ帯電量を保持する傾向が大きく、誘電正接が大きければ帯電量を下げる傾向を示す。比較的誘電正接が小さく、帯電量を保持する傾向にある磁性樹脂粒子を用いることにより、環境の変化にさほど影響されない安定した帯電状態、及び現像/転写効率を確保し、かつ比較的誘電正接が大きく、帯電量を下げる傾向にある樹脂微粒子を外添剤として用いることによって、比較的誘電正接が小さく、帯電量を保持する傾向にある磁性樹脂粒子の帯電性を損なうことなく、低温低湿下における磁性樹脂粒子とキャリアとの摩擦によるチャージアップを緩和し、低温低湿下でも画像濃度低下がなく、カブリのない良好な画像が得られるようになったものと考えられる。更に、前述の2つより誘電正接が大きいキャリアを用いることによって磁性トナーの帯電量を安定させ、チャージアップによるキャリア飛びのない安定した画像が得られると考えられる。

【0017】本発明においては、樹脂微粒子の周波数1MHzにおける誘電正接の値をA、磁性樹脂粒子の周波数1MHzにおける誘電正接の値をB、キャリアの周波数1MHzにおける誘電正接の値をCとしたとき、 $0.015 \leq A \leq 0.065$ 、かつ、 $B < A < C$ なる関係を満たすことが重要である。

【0018】Aが0.065より大きいと、樹脂微粒子の電荷損失が大きくなり、磁性トナー同士を結び付ける誘電分極的な連結因子としての役割を消失し、その結果、現像/転写効率の向上に寄与しなくなる。またトナーの帯電量が低下するので、カブリ、トナー飛散等の弊害が生じてしまう。一方、Aが0.015未満であると、樹脂微粒子が凝集し易くなり、磁性トナー同士の間に静電的な介在ができなくなり、その結果、現像/転写効率の向上に寄与しなくなる。また、Aが0.015未満であると、低温低湿下において磁性トナーに蓄積された電荷をリークし難くなるので、低温低湿下において画像濃度が低下することを抑制・防止できない。

【0019】また、Aが  $B < A < C$  の範囲にないと、磁性現像剤とした時の帯電性が損なわれ、良好な画像が得られなくなり、特に高温高湿下では帯電量が低下するのでトナー消費量が增大したり、トナー飛散が生じ、カブリも増加するといった問題が生じる。更に、現像/転写効率の環境安定性を欠き、またチャージアップ緩和効果が不十分となり、低温低湿下において画像濃度が低下するという問題が生じる。

【0020】なお、本発明における誘電正接  $\tan \delta$  は以下のようにして求める。市販の錠剤成形器に、予め23℃/50RH%の恒温恒湿槽に24時間放置した試料(樹脂微粒子又は磁性樹脂粒子)を入れ、400Kg/cm<sup>2</sup>で加圧して、厚さ約2mm、直径20mmの円筒形ペレットを作製する。このペレットをインピーダンス

アナライザー4194A(横河ヒューレットパッカード社製)により周波数1MHzで測定し、誘電正接 $\tan \delta$ の値を求めた。

【0021】また、本発明に用いる樹脂微粒子の粒径は0.05~2 $\mu\text{m}$ であることが重要であり、0.1~1 $\mu\text{m}$ であることがより好ましい。粒径が0.05 $\mu\text{m}$ より小さいと、樹脂微粒子が磁性樹脂粒子に埋め込まれたり、樹脂微粒子同士の凝集が生じ易く、低温低湿下での画像濃度の低下を抑制・防止し難い。一方、2 $\mu\text{m}$ より大きいと、分散が不均一となったり、磁性樹脂粒子と一体化し難いので、低温低湿下でトナーのチャージアップを抑制・防止し難く、低温低湿下での画像濃度の低下を抑制・防止し難い傾向にある。また、樹脂微粒子が鋭利な角を多数有すると感光体を傷つけかねないので、樹脂微粒子の形状としては鋭利な角の少ない、出来るだけ丸味を帯びた形状、例えば球形であることが好ましい。

【0022】本発明において用いられる樹脂微粒子は、上記した条件を満たすものあれば良く、組成や製造方法等は限定されるものではないが、多段重合で得られ、被覆層とその内側になる層との複数の層を有し、被覆層が親水性基を有することが好ましい。以下に多段重合で得られ、被覆層とその内側になる層との複数の層を有し、被覆層が親水性基を有する樹脂微粒子(以下多段重合樹脂微粒子と略す)の製造方法について述べる。

【0023】多段重合樹脂微粒子は、乳化重合、ソープフリー重合、懸濁重合等による多段重合で得られるものであり、最終段階よりも前の段階の重合においてアクリル酸アルキルエステル及び/又はメタクリル酸アルキルエステルを重合もしくは共重合せしめ、最終段階の重合において重合性カルボン酸または重合性カルボン酸塩を重合せしめてなることが好ましい。例えば乳化重合による二段重合の場合、その樹脂微粒子を含有する分散液は以下のような方法で得られる。

(1) 一段目の乳化重合によって、アクリル酸エステル及び/またはメタクリル酸アルキルエステルの重合体の微粒子の分散液もしくは共重合体の微粒子の分散液(以下第1段目の分散液と略す)を得、次いで二段目の乳化重合として、第1段目の分散液に重合性カルボン酸モノマーを添加したり滴下したりし、乳化重合する。

(2) (1)の方法において、二段目の乳化重合終了後、分散粒子の表面近傍に存在する重合性カルボン酸由来のカルボキシル基を塩とする。

(3) (1)の方法の二段目の乳化重合において、第1段目の分散液に重合性カルボン酸モノマーの代わりに重合性カルボン酸の塩を添加したり滴下したりし、乳化重合する。上記(1)~(3)は、二段重合の場合について説明したものであるが、二段を超える多段重合の場合も同様に、多段重合の最終段階の重合において重合性カルボン酸または重合性カルボン酸塩を重合せしめればよく、アクリル酸エステル及び/またはメタクリル酸アル

キルエステルの重合もしくは共重合は、最終段階よりも前の段階のいずれかの段階の重合であればよく、最終段階の直前の段階には限られない。

【0024】本発明において最終段階よりも前の工程で製造される重合体もしくは共重合体としては、アクリル酸アルキルエステルモノマーの重合体、メタクリル酸アルキルエステルモノマーの重合体、アクリル酸アルキルエステルモノマー及びメタクリル酸アルキルエステルモノマーの共重合体、またはアクリル酸アルキルエステルモノマーまたはメタクリル酸アルキルエステルモノマーを50重量%以上含有し、他の共重合可能なモノマーを1種または2種以上含有する共重合体が挙げられる。

【0025】本発明において用いられるアクリル酸アルキルエステルモノマー、メタクリル酸アルキルエステルモノマーとしては、アクリル酸又はメタクリル酸と、アルキルアルコール、アルコキシアルコール、アラルキルアルコール、アルケニルアルコール等のアルコールとのエステル化物が挙げられ、上記アルコールの具体例としてメチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコール、アミルアルコール、ヘキシルアルコール、ヘプチルアルコール、オクチルアルコール、ノニルアルコール、ドデシルアルコール、テトラデシルアルコール、ヘキサデシルアルコールの如きアルキルアルコール；メトキシエチルアルコール、エトキシエチルアルコール、メトキシプロピルアルコール、エトキシプロピルアルコールの如きアルコキシアルコール；ベンジルアルコール、フェニルエチルアルコール、フェニルプロピルアルコールの如きアラルキルアルコール；アリルアルコール、クロトニルアルコールの如きアルケニルアルコールが挙げられ、メチルアクリレート、メチルメタクリレートが好ましい。

【0026】上述したアクリル酸アルキルエステルモノマー、メタクリル酸アルキルエステルモノマーと共重合し得る他のモノマーとしては、アクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-ジメチルアクリルアミド、N-ジメチルメタクリルアミド等のアミド及びニトリル類、酢酸ビニル類、ビニルエーテル類；ビニルカルバゾール、ビニルピリジン、ビニルピロリド等の含窒素ビニル化合物；エチレン、プロピレン、ブテン、イソブチレン等の脂肪族モノオレフィン；塩化ビニル、臭化ビニル、1,2-ジクロロエチレン、1,2-ジブromエチレン、塩化イソプロペニル、臭化イソプロペニル、塩化アリル、臭化アリル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン等のハロゲン化脂肪族オレフィン；1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、2-メチル-1,3-ブタジエン等の共役ジエン系脂肪族オレフィン；スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン等のスチレン類が挙げられる。

【0027】本発明において好適に使用される多段重合樹脂微粒子は、上述したように最終の重合段階で重合性

カルボン酸を重合せしめても良いし、または最終の重合段階で重合性カルボン酸塩を重合せしめても良い。

【0028】最終の重合段階において使用する重合性カルボン酸としては、アクリル酸、メタアクリル酸、 $\alpha$ -エチルアクリル酸、クロトン酸、 $\alpha$ -メチルクロトン酸、 $\alpha$ -エチルクロトン酸、イソクロトン酸、チグリン酸、ウンゲリカ酸等の付加重合性不飽和脂肪族モノカルボン酸、またはマレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、メサコン酸、グルタコン酸、ジヒドロムコン酸等の付加重合性不飽和脂肪族ジカルボン酸が挙げられ、これらの1種または2種以上を使用することができ、アクリル酸、メタアクリル酸が好ましい。最終の重合段階において使用する重合性カルボン酸塩としては、上記したような重合性カルボン酸の種々の塩が用いられる。

【0029】重合前又は重合後にカルボン酸の塩形成に用いられる造塩剤としては、Na, Mg, K, Li, N<sub>H<sub>4</sub></sub>, Ca, Ba, Zn, Fe, Cu, Al, Ni, Co, Cr等の水酸化物、酸化物、無機酸塩、有機酸塩及び有機アミン類が挙げられ、中でもMg, Ca, Ba, Zn, Fe, Ni, Co等の2価の金属の水酸化物、酸化物、無機酸塩、有機酸塩及び有機アミン類が好ましく、さらにはMg, Ca, Ba, Znの水酸化物、酸化物、無機酸塩、有機酸塩及び有機アミン類が好ましく、Znの水酸化物、酸化物、無機酸塩、有機酸塩及び有機アミン類が最も好ましい。有機酸としては、酢酸、プロピオン酸等が挙げられる。これら造塩剤の添加量は、使用した又は使用する重合性カルボン酸のカルボキシ基に対して当量になるように添加するのが好ましい。当量未満であっても低温低湿下における帯電量の安定性の向上には有効である。また当量以上に添加しても過剰部分は後に水洗工程を行うことによって除去できるので差し支えない。

【0030】重合性カルボン酸又は重合性カルボン酸塩の使用量は、最終段階前の重合段階までに用いたモノマー総量100重量部に対し、0.05~20重量%用いられることが好ましい。0.05重量部未満では製造した微粉末を磁性樹脂粒子に添加してトナーとしても、低温低湿下での画像濃度向上の効果が乏しく、20重量部を超えると樹脂微粒子の表面の親水性が大きくなり水分が吸湿して誘電正接が大きくなり過ぎ、摩擦帯電量が低下するために、現像/転写効率の向上に殆ど寄与しなくなる。

【0031】本発明において好適に使用される多段重合樹脂微粒子の内、乳化重合による場合に用いられる重合開始剤としては、過硫酸塩系開始剤、過硫酸塩とスルホキシ化合物からなるレッドクス系開始剤、水溶性アゾ系の開始剤等が挙げられる。過硫酸塩系開始剤には過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウムが挙げられ、過硫酸塩とスルホキシ化合物からなるレッドクス系開始剤には前述の

過硫酸塩とチオ硫酸カリウムまたはチオ硫酸ナトリウムが挙げられる。水溶性アゾ系の開始剤には2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)塩酸塩、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)酢酸塩、2, 2'-アゾビス(N, N'-ジメチレンイソブチルアミジン)ジ塩酸塩等が挙げられる。

【0032】本発明において好適に使用される多段重合樹脂微粒子の内、乳化重合による場合に用いられる乳化剤としては、高級アルコール硫酸エステルナトリウム、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、スルホコハク酸ジアルキルエステルナトリウム、脂肪酸ナトリウム、またはカリウム、アルキル(又はアルキルフェニル)エーテル、硫酸エステルナトリウム、またはアンモニウムなどのアニオン性乳化剤；アルキルフェノールエチレンオキシド付加物、高級アルコールエチレンオキシド付加物、ポリプロピレングリコールエチレンオキシド付加物などのノニオン性乳化剤；第4級アンモニウム塩などのカチオン性乳化剤等が挙げられ、更にはポリビニルアルコールなどの水溶性ポリマーも用いることができる。

【0033】本発明において好適に使用される多段重合樹脂微粒子の内、ソープフリー重合による場合に用いられる重合開始剤としては、上記乳化重合の場合と同様のものが使用できる。

【0034】本発明において好適に使用される多段重合樹脂微粒子の内、ソープフリー重合による場合は、保護コロイドとして水溶性高分子化合物を用いるものであり、水溶性高分子化合物としては、例えばポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド、ポリアクリル酸及びその塩、ポリメタクリル酸及びその塩、ポリエチレングリコール、ポリビニルピロリドン、ポリビニルメチルエーテル、カルボキシメチルセルロース等が挙げられる。本発明において使用される樹脂微粒子は、誘電正接や平均粒子径に関する条件を満たすものであればよいことは上述した次第であるが、好適な製造方法である多段重合の内、ソープフリー重合法は重合時に乳化剤を使用しないので、後述する乾燥後の樹脂微粒子も乳化剤を含有しないため、誘電正接の環境変動が小さいので特に好ましい。

【0035】本発明において好適に使用される多段重合樹脂微粒子の内、懸濁重合による場合に用いられる重合開始剤としては、過酸化系開始剤、アゾビス系の開始剤等が挙げられる。過酸化系開始剤には過酸化ベンゾイル等が挙げられ、アゾビス系の開始剤には2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビスヴァレロニトリル等を例示できる。

【0036】本発明において好適に使用される多段重合樹脂微粒子の内、懸濁重合による場合に用いられる乳化剤としては、上記乳化重合の場合と同様のものが使用で

きる。

【0037】本発明において好適に使用される多段重合樹脂微粒子は、重合（乳化重合、ソープフリー重合、懸濁重合）後、または重合（乳化重合、ソープフリー重合、懸濁重合）後上記造塩剤を用いて表面のカルボン酸を塩とした後、水性分散液から水を除去すればよい。水を除去する手段としては、通常粉体製造に用いられている種々の乾燥方法と解砕方法・粉碎方法とが適用できるが、水性分散液をスプレードライした後、乾燥物を解砕・粉碎することが好ましい。

【0038】また、本発明において好適に使用される多段重合樹脂微粒子は、重合（乳化重合、ソープフリー重合、懸濁重合）後、または重合（乳化重合、ソープフリー重合、懸濁重合）後上記造塩剤を用いて表面のカルボン酸を塩とした後、クロスフロー式濾過法によって水性分散液から乳化剤等を除去することもできる。例えば、卓上型エマルジョンフィルター（綜研化学（株）製）に水性分散液を入れ、水を流して水性分散液を洗浄し、乳化剤や未反応物等を除去することができる。洗浄後上記方法によって水を除去すればよい。

【0039】また、本発明に用いる樹脂微粒子は、重量平均分子量Mwが2〜200万の範囲にあることが好ましい。Mwが200万より大きい場合はトナーの定着性に悪影響を与え易く、また2万より小さい場合は耐ブロッキング性が悪化し易くなる。

【0040】本発明において用いられる磁性樹脂粒子は、結着樹脂と磁性粉とを含有するものであり、用いられる結着樹脂としては、スチレン、クロルスチレン、ビニルスチレン等のスチレン類、エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン等のモノオレフィン、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、安息香酸ビニル、酪酸ビニル等のビニルエステル類、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ドデシル等のアクリル酸アルキルエステル類やメタクリル酸アルキルエステル類、ビニルエチルエーテル、ビニルブチルエーテル等のビニルエーテル類、ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、ビニルイソプロピルケトン等のビニルケトン類等の単独重合体あるいは共重合体を例示することができ、特に代表的な結着樹脂としては、ポリスチレン、スチレン-アクリル酸アルキルエステル共重合体、スチレン-メタクリル酸アルキルエステル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン等を挙げることができる。更にポリウレタン、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、ポリアミド、変性ロジン、パラフィン、ワックス類を挙げることができる。

【0041】本発明において用いられる磁性樹脂粒子を

得るための磁性粉としては、強磁性の元素及びこれらを含む合金、化合物、例えばマグネタイト、マグメイト、フェライトなど鉄、コバルト、ニッケル、マンガン、亜鉛等を含む化合物が好ましいが、必要に応じてカーボンブラック、アニリンブルー、カルコイルブルー、ウルトラマリンブルー、メチレンブルークロリド、フタロシアニンブルー、マラカイトグリーンオキサレート、ランプブラック、ローズベンガル等を実用上十分な黒色度を得るために加えても良い。

【0042】本発明において用いられる磁性樹脂粒子中の磁性粉の量は10〜40重量%であることが好ましく、さらに好ましくは15〜35重量%である。磁性粉が10重量%よりも少ないと、磁気拘束力が弱まってトナー飛散等が起き、40重量%よりも多いと摩擦帯電量が低下し、さらに磁気拘束力が強すぎて画像濃度が低下する。

【0043】更に、磁性樹脂粒子に荷電制御剤を配合してもよい。例えばニグロシン染料、4級アンモニウム塩、含金属アゾ染料、サリチル酸誘導体金属錯体等をあげることができる。なお、結着樹脂、磁性粉、荷電制御剤は上述の例示したものに限定されるものでない。

【0044】本発明において用いられる磁性樹脂粒子は、結着樹脂、磁性粉等を常法に従い、熔融混練、冷却、粉碎、分級等を経て用いられる。用いられる磁性樹脂粒子は、平均粒径が約30 $\mu$ mより小さいことが好ましく、平均粒径3〜20 $\mu$ mであることがより好ましい。本発明のトナーは、上述した樹脂微粒子を、磁性樹脂粒子100重量部に対して0.01〜10重量部に添加することが好ましく、0.05〜3.0重量部添加することがより好ましい。

【0045】また、本発明の磁性トナーは、特定の誘電正接の樹脂微粒子の他に、種々の外添剤を磁性樹脂粒子に添加してなるものであってもよい。例えば、シリカ、チタニア、アルミナの各々微粒子表面を疎水性化処理をほどこした流動化剤、ポリフッ化ビニリデンに代表される滑剤、タングステンカーバイト等に代表される研磨剤、導電性微粉末等を上記微粉末と併用することができるがこれらに制限されるものではない。

【0046】本発明の現像剤は、磁性粉分散型樹脂キャリアと磁性トナーとを有する磁性現像剤（以下現像剤と略す）である。本発明の現像剤に用いられる磁性粉分散型樹脂キャリア（以下樹脂キャリアと略す）は、前述の磁性樹脂粒子と同様に鉄、ニッケル、コバルト、酸化鉄、フェライト等の磁性粉を結着樹脂中に分散せしめたものであり、前記の磁性樹脂粒子同程度の平均粒径、即ち3〜30 $\mu$ m程度から200 $\mu$ mまでであることが好ましい。本発明の現像剤に用いられる樹脂キャリアは、磁性粉を60〜95重量%含有することが好ましく、さらに好ましくは70〜85重量%である。磁性粉が60重量%より少ないとスリーブへの磁気拘束力が弱くて、



キャリアこぼれが生じ、95重量%より多いと樹脂が少ないため固まらずキャリアとして使用できない。樹脂キャリア用の結着剤としては、前記したものうちスチレン-アクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂などが好ましい。さらにこれら種々のキャリアの表面をフッ素系樹脂、アクリル系樹脂、シリコン系樹脂等の被覆剤で被覆しても良い。

【0047】本発明の現像剤は、まず樹脂微粒子と磁性樹脂粒子とを混合してトナーを得、そのトナーとキャリアとを混合してなることが最も好ましいが、磁性樹脂粒子とキャリアを混合しておき、次いで微粉末を添加・混合しても良い。

【0048】本発明の現像剤は、感光体あるいは静電記録体に形成された静電潜像を現像することができる。すなわち、セレン、酸化亜鉛、硫化カドミウム、無定形シリコン等の無機光導電材料、フタロシアニン顔料、ビスアゾ顔料等の有機光導電材料からなる感光体に電子写真的に静電潜像を形成し、あるいはポリエチレンテレフレートのような誘電体を有する静電記録体に針伏電極等により静電潜像を形成し、磁気ブラシ法、カスケード法、タッチダウン法等の現像方法によつて、静電潜像に本発明の現像剤によってトナー像を形成する。このトナー像は紙等の転写材に転写後、定着して複写物となり、感光体等の表面に残留するトナーはクリーニングされる。クリーニング法としてはブレード法、ブラシ法、ウェット法、ロール法等種々の方法を用いることができる。

【0049】

【実施例】以下に記載する製造例、実施例、比較例中、%とあるのは重量%を、また部とあるのは重量部を示す。

【製造例1】攪拌機、温度計、窒素導入管、還流冷却器を装着した1Lの4つ口フラスコにメチルメタクリレート100部、蒸留水200部、過硫酸カリウム0.4部、ポリオキシエチレンノニルフェノール4部、ナトリウムラウリルサルフェート1部を入れ、窒素気流中で80℃にて4時間乳化重合を行った。4時間後、アクリル酸3部を添加し、更に重合を1時間継続した。重合終了後、反応液を20℃迄冷却し、酢酸亜鉛4部を加えて造塩した後、得られた乳化液を濾過、洗浄後、スプレードライヤーを用いて乾燥し、ジェットミルで解砕し、平均粒径0.3μmの樹脂微粒子を得た。このようにして得

スチレンとn-ブチルメタクリレートとの共重合体(結着樹脂)	76部
電荷調整剤(スピロンブラックTRH: 保土谷化学)	2部
ワックス	4部
着色剤(カーボンブラック)	2部
磁性粉(マグネタイト)	16部

をヘンシェルミキサーにより予備混合を行い、エクストルーダーで溶融混練し、冷却後ハンマーミルで粗砕し、次いでエアージェットミル粉碎機で微粉碎し、分級して

られた樹脂微粒子の誘電正接Aは、 $A(1\text{MHz}) = 2.3 \times 10^{-3}$ であった。また、このようにして得られた樹脂微粒子を走査型電子顕微鏡(SEM)で観察したところ、ほぼ球形であった。

【0050】

【製造例2】酢酸亜鉛で造塩しなかった以外は製造例1と同様にして平均粒径0.3μm実質的に球形の樹脂微粒子を得た。このようにして得られた樹脂微粒子の誘電正接Aは、 $A(1\text{MHz}) = 35.0 \times 10^{-3}$ であった。

【0051】

【製造例3】ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル4部、ナトリウムラウリルサルフェート1部の代わりに、ポリビニルアルコール0.2部を用いた以外は製造例1と同様にして、平均粒径0.4μmの樹脂微粒子を得た。得られた樹脂微粒子の誘電正接Aは、 $A(1\text{MHz}) = 23.0 \times 10^{-3}$ であった。

【0052】

【製造例4】製造例3で二段重合終了後、反応液を20℃迄冷却し、酢酸亜鉛を加えなかった以外は製造例3と同様にして平均粒径0.4μm実質的に球形の樹脂微粒子を得た。このようにして得られた樹脂微粒子の誘電正接Aは、 $A(1\text{MHz}) = 36.3 \times 10^{-3}$ であった。

【0053】

【製造例5】酢酸亜鉛4部の代わりにジメチルアミノエタノール3部を用いた以外は製造例2と同様にして平均粒径0.3μmの樹脂微粒子を得た。このようにして得られた樹脂微粒子の誘電正接Aは、 $A(1\text{MHz}) = 68.2 \times 10^{-3}$ であった。

【0054】

【製造例6】攪拌機、温度計、窒素導入管、還流冷却器を装着した1Lの4つ口フラスコにメチルメタクリレート55部、スチレン45部、蒸留水200部、過酸化ベンゾイル、ポリビニルアルコール4部を入れ、窒素気流中で80℃にて乳化重合を行った。重合終了後、反応液を20℃迄冷却し、得られた懸濁液を濾過、洗浄後にスプレードライヤーを用いて乾燥し、ジェットミルで解砕し、平均粒径0.5μmの樹脂微粒子を得た。このようにして得られた樹脂微粒子の誘電正接Aは、 $A(1\text{MHz}) = 13.3 \times 10^{-3}$ であった。

【0055】

【実施例1】

平均粒径10μmの磁性樹脂粒子を得た。得られた磁性樹脂粒子の誘電正接Bは、 $B(1\text{MHz}) = 6.7 \times 10^{-3}$ であった。得られた磁性樹脂粒子100部に、外添

剤として製造例1で得た樹脂微粒子0.5部と流動化剤としてシリカ微粉末R972(日本アエロジル)0.5部を混合して磁性トナーを得た。

【0056】磁性粉(マグネタイト)75部をスチレン系樹脂:ポリエチレン系樹脂=1:1の絶縁性樹脂25部に分散混合した後、エクストルーダーで熔融混練し、冷却後解砕して平均粒径 $50\mu\text{m}$ の樹脂キャリアを得た。得られた樹脂キャリアの誘電正接Cは、 $C(1\text{MHz})=219.0 \times 10^{-3}$ であった。

【0057】磁性トナー11部と、樹脂キャリア89部とを混合し、磁性現像剤を得た。この磁性現像剤を用いて市販の普通紙複写機にて、 $23^\circ\text{C}/50\%\text{RH}$ で3万枚画だしたところ、現像/転写効率の平均84%と高く、画像濃度1.33、かぶりのない、エッジ効果のない良好な画像が得られ、トナー消費量も1K(1千枚)当たり平均37gと少なかった。また、高温高湿下(3

スチレンとn-ブチルメタアクリレートとの共重合体(結着樹脂)	73部
電荷調整剤(ニグロシン染料:オリエント化学)	2部
ワックス	5部
磁性粉(鉄粉)	20部

をヘンシェルミキサーにより予備混合を行い、エクストルーダーで熔融混練し、冷却後ハンマーミルで粗砕し、次いでエアージェットミル粉碎機で微粉砕し、分級して平均粒径 $8.5\mu\text{m}$ の磁性樹脂粒子を得た。得られた磁性樹脂粒子の誘電正接Bは、 $B(1\text{MHz})=7.4 \times 10^{-3}$ であった。得られた磁性樹脂粒子100部に外添剤として製造例2で得た樹脂微粒子2.0部と流動化剤としてシリカ微粉末R972(日本アエロジル)0.5部を混合して磁性トナーを得た。そして、磁性粉(マグネタイト)75部をスチレン系樹脂25部に分散混合させエクストルーダーで熔融混練し、解砕して平均粒径 $50\mu\text{m}$ の樹脂キャリアを得た。得られた樹脂キャリアの誘電正接Cは、 $C(1\text{MHz})=158.4 \times 10^{-3}$ であった。

【0060】磁性トナー11部と、樹脂キャリア89部とを混合し、磁性現像剤とした。この磁性現像剤を用いて市販のプリンターにて、 $23^\circ\text{C}/50\%\text{RH}$ で3万枚画だしたところ、現像/転写効率の平均85%と高く、画像濃度1.33、かぶりのない良好な画像が得られ、トナー消費量も1K(1千枚)当たり平均36gと少なかった。また、高温高湿下( $30^\circ\text{C}/85\%\text{RH}$ )で前述と同様の画だしを行ったところ、現像/転写効率の平均81%と高く、画像濃度1.36、かぶりのない良好な画像が得られ、トナー消費量も1K当たり平均39gと少量であった。更に低温低湿下( $10^\circ\text{C}/20\%\text{RH}$ )で前述と同様の画だしを行ったところ、現像/転写効率の平均84%と高く、画像濃度1.31、安定した良好な画像が得られ、トナー消費量も1K当たり平均35gと少量であった。

【0061】

$0^\circ\text{C}/85\%\text{RH}$ )で前述と同様の画だしを行ったところ、現像/転写効率の平均81%と高く、画像濃度1.34、かぶりのない良好な画像が得られ、トナー消費量も1K当たり平均41gと少量であった。更に低温低湿下( $10^\circ\text{C}/20\%\text{RH}$ )で前述と同様の画だしを行ったところ、現像/転写効率の平均85%と高く、画像濃度1.30、安定した良好な画像が得られ、トナー消費量も1K当たり平均35gと少量であった。

【0058】なお、現像/転写効率とは、 $((\text{トナー消費量}-\text{回収トナー量})/\text{トナー消費量}) \times 100\%$ であり、画像形成に有効に消費されたトナーの割合を示すものであり、トナー消費量が少なく、現像/転写効率が大きく、画像濃度の大きな現像剤は、寿命が長く望ましいものである。

【0059】

【実施例2】

【実施例3】製造例3で得た樹脂微粒子を使用する以外は実施例1と同様にして磁性トナーを得た。得られた磁性トナーを用いて実施例1と同様にして磁性現像剤を得、該磁性現像剤を用いて実施例1と同様に画だしを行ったところ、低温低湿下で画像濃度1.32であり、各環境共に現像/転写効率も安定し、良好な画像が得られた。

【0062】

【実施例4】製造例4で得た樹脂微粒子を使用する以外は実施例2と同様にして磁性トナーを得た。得られた磁性トナーを用いて実施例2と同様にして磁性現像剤を得、該磁性現像剤を用いて実施例2と同様に画だしを行ったところ、低温低湿下で画像濃度1.31であり、各環境共に現像/転写効率も安定し、良好な画像が得られた。

【0063】

【比較例1】樹脂微粒子を使用しない以外は実施例1と同様にして、磁性トナー及び磁性現像剤を得、該磁性現像剤を用いて実施例1と同様に画だしを行ったところ、各環境共に現像/転写効率が安定せず、特に高温高湿下で58%と著しく低下し、また低温低湿下では画像濃度も1.15と著しく低下し、カブリも発生した。

【0064】

【比較例2】製造例5で得た樹脂微粒子を使用する以外は実施例1と同様にして磁性トナーを得た。得られた磁性トナーを用いて実施例1と同様に画だしを行ったところ、高温高湿下でトナー飛散が発生した。更に、トナー消費量が1K当たり58gと増大し、現像/転写効率が67%と著しく低下した。

【0065】

【比較例3】製造例6で得た樹脂微粒子を使用する以外は実施例1と同様にして磁性トナーを得た。得られた磁性トナーを用いて実施例1と同様にして画だしを行ったところ、低温低湿下で著しいカブリが発生した。

【0066】

【発明の効果】本発明の現像剤により得られる効果は以下の通りである。

1. 各環境下の現像／転写効率の向上できるようになり、トナー消費量の適正化が可能となる。多数枚数の複

写を実施しても、上記樹脂微粒子が好適な範囲の誘電正接を有し、かつ磁性樹脂粒子およびキャリアとの誘電正接における特定の関係を満たす場合、現像／転写効率の向上がなされ、それによってより少ないトナー消費量で良好な現像が行われ、種々の環境下でも安定した画像が得られる。

2. 各環境下での画像濃度低下、かぶりの増大を防止できる画像濃度が低下しやすい低温低湿下で画像濃度を向上し、カブリの増大を防ぐことができる。